

DERWENT-ACC-NO: 2002-000645

DERWENT-WEEK: 200379

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Barium carbonate with large specific surface area, used for thermal solid-state reaction, e.g. production of oxide ceramic, e.g. superconductor, thermistor or capacitor, is prepared by precipitation in presence of crystallization inhibitor

INVENTOR: BIASCI, L; HARDINGHAUS, F ; KOEHLER, K ; KUEHN, U ; PARK, J W

PRIORITY-DATA: 1999DE-1064060 (December 30, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
TW 539648 A	July 1, 2003	N/A
000 C01F 011/00		
DE <u>19964060</u> A1	July 5, 2001	N/A
004 C01F 011/18		
AU 200133664 A	July 16, 2001	N/A
000 C01F 011/00		
WO 200149609 A2	July 12, 2001	G
000 C01F 011/00		

INT-CL (IPC): C01F011/00, C01F011/18 , H01B003/12 , H01C007/04 , H01G004/12 , H01L039/12

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19964060A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Barium carbonate with a specific surface area of not less than 32 m<sup>2</sup>/g is claimed.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the preparation of the barium carbonate.

USE - The barium carbonate is used for thermal solid-state reactions, especially for the production of ceramic materials containing oxides for electrical and magnetic applications, more especially for the production of oxidic superconductors, thermistors and capacitors (all claimed), e.g. yttrium barium cuprate superconductors and barium titanate, niobate and ferrite ceramics. It can also be used for other purposes, e.g. in glass or brick manufacture.

ADVANTAGE - Barium carbonate particles usually have a specific surface area up to 30 m<sup>2</sup>/g. The high surface area of the present product results in higher reactivity.

----- KWIC -----

Patent Family Serial Number - PFPN (2):  
19964060

Document Identifier - DID (2):  
DE 19964060 A1



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 64 060 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 199 64 060.2  
⑳ Anmeldetag: 30. 12. 1999  
㉑ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

⑥ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 F 11/18**  
H 01 L 39/12  
H 01 G 4/12  
H 01 C 7/04  
H 01 B 3/12  
// H 01 B 12/00

**DE 199 64 060 A 1**

⑦① Anmelder:  
Solvay Barium Strontium GmbH, 30173 Hannover,  
DE

⑦② Erfinder:  
Köhler, Karl, 31199 Diekholzen, DE; Park, Jai Won,  
37085 Göttingen, DE; Hardinghaus, Ferdinand,  
53557 Bad Honningen, DE; Kühn, Ulrich, 56564  
Neuwied, DE; Biasci, Luca, Pisa, IT

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Hochreaktives Bariumcarbonat
- ⑤⑦ Beschrieben wird ein unter Zusatz eines das Kristallwachstum verhindernden Mittels hergestelltes mikronisiertes Bariumcarbonat sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung. Das hergestellte mikronisierte Bariumcarbonat mit einer BET-Oberfläche von mindestens 32 m<sup>2</sup>/g eignet sich aufgrund seiner extrem hohen Reaktivität insbesondere zur Herstellung von Kondensatoren, Thermistoren und anderen Calciumoxid, Bariumoxid oder Strontiumoxid enthaltenden oxidkeramischen elektrischen Bauelementen sowie Hochtemperatur-Supraleitern. Als das Kristallwachstum verhindernde Mittel werden Ammonium- oder Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, die insgesamt 3 bis 12 C-Atome sowie mindestens zwei COOH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen aufweisen, z. B. Salze der Maleinsäure oder der Zitronensäure eingesetzt.

**DE 199 64 060 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein partikelförmiges Erdalkalimetallcarbonat, seine Herstellung und seine Verwendung.

Bariumcarbonat wird beispielsweise als Ausgangsmaterial zur Synthese anderer Bariumverbindungen eingesetzt. Es eignen sich auch für den Einsatz in Feststoffreaktionen, beispielsweise für die Herstellung von oxidhaltigen Keramikmaterialien für elektrische und magnetische Anwendungen, z. B. für die Herstellung von Thermistoren, Kondensatoren, für die Herstellung von Glas und für die Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitermaterial.

Die internationale Patentanmeldung WO 97/15530 offenbart u. a. ein partikelförmiges  $\text{BaCO}_3$ , das eine Oberfläche bis hin zu  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist. Hohe Oberfläche geht einher mit hoher Reaktivität. Hergestellt wird es aus  $\text{Ba(OH)}_2$ -Lösung und  $\text{CO}_2$ , gegebenenfalls unter Zusatz eines Kristallisationshemmers, in einem Mischreaktor, in welchem große Kräfte auf das Reaktionsgemisch einwirken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines partikelförmigen mikronisierten Bariumcarbonats mit hoher spezifischer Oberfläche anzugeben. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von partikelförmigem Bariumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens  $32 \text{ m}^2/\text{g}$  sieht vor, daß man eine  $\text{Ba(OH)}_2$ -Lösung mit einer Konzentration von  $0,5 \text{ mol/l}$  bis hin zur Sättigungsgrenze an  $\text{Ba(OH)}_2$  mit Kohlendioxid unter Bildung eines Reaktionsgemisches versetzt, wobei man pro Liter Lösung etwa 12 bis 200 l Kohlendioxid-Gas einsetzt, das Reaktionsgemisch durch einen kontinuierlich arbeitenden Mischreaktor leitet, in welchem Scher-, Schub- und Reibungskräfte von ineinandergreifenden Werkzeugen mit hoher Relativgeschwindigkeit nach dem Rotor-Stator-Prinzip auf die Reaktionsmischung einwirken, wobei man ein Kristallisationsverhinderungsmittel in einer Menge von mindestens 1,8 Gew.-%, bezogen auf die als 100% gesetzte Summe aus  $\text{BaCO}_3$  und Kristallisationsverhinderungsmittel, einsetzt und unmittelbar im Mischreaktor dem Reaktionsgemisch zufügt, man aus dem Reaktionsgemisch nach Passieren des Reaktors das gebildete Erdalkalicarbonat abtrennt und trocknet. Die Scher-, Schub- und Reibungskräfte im Reaktor bewirken, daß das Kohlendioxid in äußerst fein verteilter Form in die Bariumhydroxid-Lösung eingetragen wird. Dabei bezieht sich die Liter-Angabe des Kohlendioxid-Gases auf Normalbedingungen. Die Mindestmenge an zugesetztem Kristallisationsverhinderungsmittel wird wie folgt berechnet: aus der eingesetzten Menge an  $\text{Ba(OH)}_2$  wird unter Annahme eines stöchiometrischen Umsatzes die resultierende Menge an trockenem  $\text{BaCO}_3$  berechnet. Es wird dann bei der Umsetzung mindestens so viel Kristallisationsverhinderungsmittel zugesetzt, daß, bezogen auf die Summe des berechneten  $\text{BaCO}_3$  + der Menge des Kristallisationsverhinderungsmittels, dessen Menge mindestens 1,8 Gew.-% beträgt. Wird beispielsweise so viel  $\text{Ba(OH)}_2$  eingesetzt, daß 98,2 g  $\text{BaCO}_3$  bei stöchiometrischem Umsatz zu erwarten sind, werden mindestens 1,8 g des Kristallisationsverhinderungsmittels zugegeben. Der Wert von 1,8 Gew.-% ist dann definitionsgemäß erreicht. Die Erfinder haben bei Versuchen festgestellt, daß das Kristallisationsverhinderungsmittel allerdings oft nur zum Teil im gefällten Produkt aufgefunden wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mikronisiertes Bariumcarbonat erhalten, bei dem die BET-Oberfläche mindestens  $32 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Bevorzugt liegt sie im Bereich von 32 bis  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ; höhere Drehzahl,

höhere Konzentration, sofortige Zugabe des Mittels ergeben höhere Oberflächen

Sehr gut geeignet sind Vorrichtungen, in denen der Rotor mit hoher Drehzahl rotiert. Die Rotordrehzahl beträgt vorzugsweise 2.500 bis 8.000 Umdrehungen/sec. Die Verweilzeit der Reaktionsmischung in der Misch- und Homogenisiereinrichtung beträgt vorzugsweise bis 5 sek. Von der Bildung der Bariumcarbonatpartikel bis zu ihrem Kontakt mit dem Kristallisationsverhinderungsmittel vergehen höchstens 2 Sekunden, vorzugsweise höchstens 1 Sekunde.

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte mit einem zur Messung von Mikroporen fähigen Gerät der Firma Micro Meritics. Adsorptionsgas war  $\text{N}_2$ , die Messung erfolgte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes im Bereich von  $0,01$ – $0,1 P_{\text{rel}}$  unter Verwendung der BET-Gleichung.

Vor dem Trocknen, das zweckmäßig im Bereich von 100 bis  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, kann man das sofort nach dem Passieren des Reaktors abgetrennte Bariumcarbonat einmal mit Wasser waschen. Es wird dann binnen 6 h getrocknet.

Die Partikel fallen stäbchenförmig an und sind aus noch kleineren Primärpartikeln aufgebaut.

Man fällt das  $\text{BaCO}_3$  vorzugsweise unter Verwendung eines das Kristallwachstum verändernden Mittels ausgewählt aus der Gruppe der Ammoniumsalze und der Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, die insgesamt 3 bis 12 C-Atome aufweisen sowie mindestens 2 COOH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen. Andere Salze der Säuren, z. B. die Alkalimetallsalze, wären ebenso brauchbar. Es wird angenommen, daß auch die Säuren selbst brauchbar sind; die Ammonium- und Alkylammoniumsalze sind aber bevorzugt.

Das das Kristallwachstum verändernde Mittel wird mindestens in derjenigen Menge eingesetzt, die bewirkt, daß das Kristallwachstum des Bariumcarbonats und Strontiumcarbonats derart eingeschränkt wird, daß die Oberfläche im gewünschten Bereich liegt. Die Menge des Mittels beträgt mindestens 1,8 Gew.-%, wie Versuche ergaben, bezogen auf das als 100 Gew.-% gesetzte Summe aus trockenem  $\text{BaCO}_3$  bei stöchiometrischem Umsatz + Kristallisationsverhinderungsmittel. Sie kann im Bereich von 1,8 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die genannte Summe liegen. Bei der Berechnung kann man von eingesetztem  $\text{Ba(OH)}_2$  ausgehen und quantitativen Umsatz zu  $\text{BaCO}_3$  annehmen.

Besonders bevorzugt setzt man Ammoniumsalze der Carbonsäure ein. Man kann aber auch Alkylammoniumsalze der Carbonsäure einsetzen; es kann sich um primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Alkylammoniumsalze handeln. Geeignet sind beispielsweise primäre, sekundäre und tertiäre Ammoniumkationen, wobei das Stickstoff-Atom durch Alkylgruppen mit insgesamt bis zu 18 C-Atomen substituiert ist. Einsetzbar sind z. B. Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Ethyl-, Diethyl-, Triethyl-, n-Propyl-, Di-n-propyl- und Tri-n-propylammoniumsalze sowie Ammoniumkationen mit verschiedenen Alkyl-Gruppen als Substituenten.

Eingesetzt werden wie gesagt Salze von Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen; die C-Atome der Carboxylgruppe sind dabei mitgezählt. Besonders gut geeignet sind Ammonium- und Alkylammoniumsalze der Apfelsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Weinsäure und Maleinsäure. Bevorzugt sind die Ammoniumsalze, insbesondere der Zitronen- und Maleinsäure. Anhand dieser bevorzugten Ausführungsform wird die Erfindung weiter erläutert.

Ammoniumsalze der Zitronensäure und Maleinsäure werden wie gesagt bevorzugt eingesetzt, insbesondere jene Ammoniumsalze der Zitronensäure und Maleinsäure, die bei der Auflösung in wäßriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 ergeben. Sie lassen sich dadurch herstel-

len, daß man eine Carbonsäure-Lösung, z. B. Zitronensäure-beziehungsweise Maleinsäurelösung mit Ammoniak oder Salmiak-Geist versetzt, bis ein pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 vorliegt.

Vorteilhaft setzt man das Zitratsalz beziehungsweise Maleatsalz in Form einer wäßrigen Lösung ein. Die Konzentration an Zitrat beziehungsweise Maleat beträgt vorteilhaft mindestens 10 Gew.-%. Sie kann bis hin zur Sättigungskonzentration betragen.

Die Fällung von Bariumcarbonat in der mit Kohlendioxid versetzten Bariumhydroxid-Lösung wird zweckmäßig bei einer Temperatur 0 bis 100°C, vorteilhaft im Bereich von Raumtemperatur (z. B. 25°C) bis 100°C durchgeführt, insbesondere bei 40 bis 80°C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das partikelförmige Bariumcarbonat, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Zusatz eines das Kristallwachstum verhemdenden Mittels erhältlich ist und eine BET-Oberfläche von mindestens 32 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Das erfindungsgemäße Bariumcarbonat kann für all jene Zwecke sehr gut verwendet werden, für welche man dieses Carbonat technisch einsetzt.

Gut geeignet ist das mikronisierte Bariumcarbonat für die Verwendung in Feststoffreaktionen. Es läßt sich z. B. vorteilhaft in solchen Feststoffreaktionen einsetzen, in welchen es, meist mit anderen Feststoffkomponenten, durch Sintern oder Aufschmelzen, unter Abgabe von Kohlendioxid, umgesetzt wird. Beispielsweise lassen sich das Carbonat für die Herstellung von BaO enthaltenden oxidkeramischen Bauelementen für elektrische oder magnetische Anwendungen einsetzen, z. B. bei der Herstellung von Thermistoren und Kondensatoren, ebenso bei der Herstellung von oxidkeramischen Supraleitern. Bariumcarbonat eignet sich z. B. auch für die Herstellung von Yttriumbariumcuprat-Supraleitermaterial. Bei der Oxidkeramikherstellung, z. B. bei der Herstellung von Bariumtitanaten, Bariumniobaten oder Bariumferriten, wird eine erhöhte Aktivität des neuartigen mikronisierten Carbonats beobachtet. Natürlich kann man die Carbonate auch für andere übliche Zwecke einsetzen, beispielsweise in der Glasherstellung oder Ziegelindustrie.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von mikronisiertem Bariumcarbonat

Eingesetzt wurde Bariumhydroxid-Lauge einer Konzentration von 0,6 Mol/l Ba(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O. Die Temperatur betrug etwa 60°C. Pro Stunde wurden 900 l dieser Lauge sowie auf 15°C vorgewärmtes Kohlendioxid in einer Menge von 70 Nm<sup>3</sup>/h durch einen nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitenden Mischer durchgeleitet. Die in diesem Mischer durch die ineinandergreifenden Werkzeuge ausgeübten Scher-, Schub- und Reibungskräfte auf das ausfallende Bariumcarbonat bewirken, daß sehr kleine Partikel an Bariumcarbonat gebildet werden. Unmittelbar in den Reaktor wurde über 4 Bohrungen wäßrige Ammoniumzitratlösung eingedüst. Die Menge an Ammoniumzitrat wurde folgendermaßen berechnet: die Ausbeute an BaCO<sub>3</sub> bei stöchiometrischem Umsatz wurde berechnet. Es wurde soviel Zitrat zugegeben, daß der Anteil an Zitrat (trocken) in der Summe aus BaCO<sub>3</sub> (trocken) und Zitrat (trocken) 3,4 Gew.-% betrug. Die Bariumcarbonat-Suspension, die den Homogenisator verließ, wurde ohne Nachreaktion mit entionisiertem Wasser einmal gewaschen, zur Reststoffabtrennung zentrifugiert und bei etwa 110°C getrocknet.

Das erhaltene Produkt wurde hinsichtlich der BET-Ober-

fläche und der Partikelgrößenverteilung untersucht. Die durchschnittliche BET-Oberfläche betrug 41,6 m<sup>2</sup>/g, in bezug auf die Partikelgrößenverteilung wurde festgestellt, daß 50% der Partikel im Bereich einer Größe unterhalb von 0,1 µm lagen.

#### Patentansprüche

1. Bariumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 32 m<sup>2</sup>/g.
2. Bariumcarbonat nach Anspruch 1, mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 32 bis 60 m<sup>2</sup>/g.
3. Verfahren zur Herstellung von partikelförmigem Bariumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 32 m<sup>2</sup>/g, wobei man eine Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung mit einer Konzentration von 0,5 mol/l bis hin zur Sättigungsgrenze an Ba(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> unter Bildung eines Reaktionsgemisches versetzt, wobei man pro Liter Lösung etwa 12 bis 200 l CO<sub>2</sub>-Gas einsetzt, das Reaktionsgemisch durch einen kontinuierlich arbeitenden Mischreaktor leitet, in welchem Scher-, Schub- und Reibungskräfte von ineinandergreifenden Werkzeugen mit hoher Relativgeschwindigkeit auf die Reaktionsmischung einwirken, wobei man ein Kristallisationsverhemdendmittel in einer Menge von mindestens 1,8 Gew.-%, bezogen auf die als 100% gesetzte Summe aus BaCO<sub>3</sub> und Kristallisationsverhemdendmittel, einsetzt und unmittelbar im Mischreaktor dem Reaktionsgemisch zufügt, man nach Passieren des Reaktors aus dem Reaktionsgemisch gebildetes BaCO<sub>3</sub> abtrennt und trocknet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das abgetrennte BaCO<sub>3</sub> vor dem Trocknen mit Wasser wäscht und dann trocknet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung von BaCO<sub>3</sub> in der mit CO<sub>2</sub> versetzten Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 80°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umdrehungszahl des Rotors 2.500 bis 8.000 U/min beträgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein das Kristallwachstum verhemdendes Mittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ammoniumsalze und Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, die insgesamt 3 bis 12 C-Atome sowie mindestens 2 COOH-Gruppen oder mindestens 2 OH-Gruppen einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ammoniumsalz oder Alkylammoniumsalz der Zitronensäure, der Apfelsäure, Adipinsäure, Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Weinsäure oder Maleinsäure, vorzugsweise ein Ammoniumsalz der Zitronen- oder Maleinsäure einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniumzitrat oder -maleat verwendet, welches man durch Einleiten von NH<sub>3</sub> oder durch Zusatz wäßriger NH<sub>3</sub>-Lösung in wäßrige Zitronensäurelösung oder Maleinsäurelösung bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 6 bis 8 hergestellt hat.
10. Verfahren nach Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbonsäuresalz in Form einer wäßrigen Lösung einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbonsäuresalz zumischt, daß maximal 2 Sekunden, vorzugsweise maximal 1 Sekunde von der Bildung der BaCO<sub>3</sub>-Partikel bis zu ihrem Kon-

takt mit dem Kristallisationsverhinderungsmittel vergeht.

12. Verwendung von Bariumcarbonat gemäß Anspruch 1 oder 2 für thermische Feststoffreaktionen, insbesondere zur Herstellung von oxidhaltigen Keramikmaterialien für elektrische und magnetische Anwendungen, insbesondere zur Herstellung von oxidischen Supraleitern, von Thermistoren, Kondensatoren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65